

# 某些非极性和极性溶质在苯和甲醇及二者 混合物中的偏摩尔体积 $\bar{V}^0$ , 298.15K

刘瑞麟\* 方基业\*\* 丁辉文 倪朝烁 李芝芬 郑国康\*\*

(北京大学物理化学研究所) (兰州大学化学系)\*\*

密度法测定了298.15K下乙醇、环己烷、三氯甲烷、甲苯、丙酮、四氯化碳、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜在甲醇或苯及两者混合物中的无限稀释偏摩尔体积。密度测定所用溶液中溶质的浓度范围是0.2—1.5*m*；甲醇和苯混合物是全组成比范围。溶质偏摩尔体积随甲醇-苯组成比的变化趋势反映了几种分子间相互作用结果即三种分子间物理型分子间相互作用；溶质与甲醇分子氢键缔合相互作用；溶质同甲醇或苯的弱络合作用。

混合过程体积的变化反映了体系中分子间相互作用和结构性质。作为体系的热力学基本函数和溶液理论验证的需要，前人对溶液过量体积 $V^E$ 和组分的偏摩尔体积 $\bar{V}$ 作了广泛的研究。在无限稀释下，溶质分子基本上是彼此隔离的，这样溶液中的主要相互作用是溶质-溶剂和溶剂-溶剂分子之间，对其性质变化的解析比较简单。为此一些作者较系统地测定了一些溶质在不同溶剂中无限稀释下的偏摩尔体系 $\bar{V}^0$ ，提出了溶质存在状态及分子间相互作用的想法<sup>[1-5]</sup>。溶质在不同组成混合溶剂中 $\bar{V}^0$ 的变化可能给出溶质与不同溶剂分子间相互作用特点及混合溶剂结构随组成变化的信息。为此本文以九种液体小分子为溶质；即乙醇(EtOH)，环己烷(c-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)，三氯甲烷(CHCl<sub>3</sub>)，甲苯(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)，丙酮((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO)，四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)，乙腈(AN)，二甲基甲酰胺(DMF)，二甲基亚砜(DMSO)，测定它们在苯、甲醇及两者混合物中的偏摩尔体积 $\bar{V}^0$ ；混合物是苯和甲醇的全组成比范围。根据 $\bar{V}^0$ 的变化讨论了溶质与甲醇、苯分子间的相互作用及有关问题。

## 实 验

实验工作是测定在各定组成苯-甲醇混合物(溶剂)中一组不同溶质浓度溶液的密度 $\rho$ 和溶剂密度 $\rho_0$ ，依下式

$$\phi_v = \frac{1}{m} \left( \frac{1000 + mM}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right)$$

得出溶质质量摩尔浓度 $m$ 下的表观摩尔体积 $\phi_v$ ，式中 $M$ 是溶质的分子量。实验所测溶质浓度范围是0.2—1.5*m*。这里所包括的各体系，在上述浓度范围内， $\phi_v$ 与 $m$ 皆是直线关系， $\phi_v$

$= \phi_V^0 + b_V m$ 。  $b_V$  是直线斜率，  $\phi_V^0$  是  $m = 0$  处的值， 写作  $\bar{V}^0$ ， 有的作者称为偏摩尔体积函数， 此值是由最小二乘法拟合得出， 它接近于无限稀释下的溶质偏摩尔体积。

测定密度所用仪器是 DMA602 型密度计。 温度波动小于  $\pm 0.005\text{K}$ 。

试剂为国产二级或三级产品， 参照文献[6]所载方法提纯， 最后分馏或减压分馏收集折射率符合文献值<sup>[6]</sup>的产品， 干燥条件下贮存。

配制溶液的操作在保持干燥的手套箱中进行， 以避免吸水。 容器为 5mL 的磨口容量瓶， 所配制溶液的量接近于充满容器。 称重精度为  $\pm 2 \times 10^{-5}\text{g}$ 。

以丙酮和乙腈为例， 检验了样品脱气与否对密度测定值的影响， 表明所引进的误差小于  $1 \times 10^{-5}\text{g} \cdot \text{mL}^{-3}$ 。 本文所取的密度测定值是五位数字， 此影响可以忽略。 实验中没有对试样作脱气处理。

## 结 果 和 讨 论

1. 在苯或甲醇中各溶质的  $\bar{V}^0$  表 1 和表 2 列出了 298.15K 各溶质在甲醇和苯中的  $\bar{V}^0$  实验结果； 为反映从纯质到溶液中的体积变化， 表中同时列出了溶质偏摩尔体积  $\bar{V}^0$  和摩尔体积  $V_0$  的差  $\delta = \bar{V}^0 - V_0$ ， 及溶质单位体积的  $\delta$  值  $\delta/V_0$ 。  $\delta/V_0$  的意义是单位体积的溶质分子从纯

表1 甲醇中溶质的  $\bar{V}^0$ 、 $\delta$  和  $\delta/V_0$ ， 298.15K  
Table 1  $\bar{V}^0$ ,  $\delta$  and  $\delta/V_0$  of solute in  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 298.15K.

solute	c-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CHCl <sub>3</sub>	EtOH	CCl <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	AN	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	DMF	DMSO
$\bar{V}^0$	113.46	80.80	58.70	96.60	105.90	51.70	72.25	74.74	67.00
$\delta$	4.70	0.13	0.02	-0.49	-0.95	-1.16	-1.80	-2.69	-4.30
$\delta/V_0 \times 10^3$	43.3	1.6	~0	-5.0	-8.9	-22.0	-24.2	-34.8	-60.4

质的聚集状态到分散在溶剂中状态所占空间的变化。如同一些作者对  $V^E$  值的解释<sup>[7]</sup>，  $\delta/V_0$  的正值是由于混合过程纯溶质分子间化学的或非化学的相互作用的瓦解占优势， 而负值则是溶质与溶剂分子间的紧缩效应更强所致。表中的数值支持了这种定性看法。

表 1 是各溶质在甲醇中的实验结果。EtOH 的  $\delta/V_0$  值近于零， 表明 EtOH 分子间氢键破坏和 EtOH 与  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子间氢键形成所引起的体积影响近于相等， 即 EtOH 分子处在为其它 EtOH 分子所包围或甲醇分子所包围下的性质状态相近。几个极性非质子溶质皆为较大的负值， 其次序是  $\text{DMSO} > \text{DMF} > (\text{CH}_3)_2\text{CO} \approx \text{AN}$ ， 反映了它们接受  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子的质子形成氢键的作用和强弱次序， 体积紧缩效应占优势； 甲醇分子间氢键缔合结构较空旷， 与这些分子形成氢键易于填充空隙也可能是因素之一， 以上顺序和这几个分子的 DN 值次序相应。甲苯的  $\delta/V_0$  也为负值， 但其绝对值较前四种极性溶质为小， 反映了甲苯分子与甲醇分子的作用不如前四种极性溶剂强烈。CHCl<sub>3</sub> 和 CCl<sub>4</sub> 的  $\delta/V_0$  是小的正值或负值， 反映了它们与甲醇分子间主要是物理型的相互作用。CCl<sub>4</sub> 与甲醇分子间的  $\sigma$  键-氢键作用是很弱的。环己烷的  $\delta/V_0$  具有大的正值， 则是由于甲醇溶剂内聚力较强， 环己烷分子体积较大不易进入其空隙中。

表2 苯中溶质的 $\bar{V}^0$ ,  $\delta$ 和 $\delta/V_0$ , 298.15K

Table 2  $\bar{V}^0$ ,  $\delta$  and  $\delta/V_0$  of solute in  $C_6H_6$ , 298.15K.

Solute	EtOH	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CHCl <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	CCl <sub>4</sub>	AN	DMF	DMSO
$\bar{V}^0$	60.63	111.41	81.41	107.30	73.85	97.19	51.74	75.66	68.83
$\delta$	1.95	2.66	0.74	0.45	-0.20	0.10	-1.12	-1.77	-2.47
$\delta/V_0 \times 10^3$	33.1	24.4	9.2	4.2	-2.6	1.1	-21.2	-22.9	-34.7

表2列出了各溶质在溶剂苯中的实验结果。其中EtOH的 $\delta/V_0$ 为较大的正值,表明乙醇分子间氢键破坏形成单分子导致的体积增加较乙醇分子分散在苯中与苯分子相互作用的紧缩效果强,乙醇与苯分子可能存在的 $p \sim \pi$ 络合是弱的。AN, DMSO和DMF的 $\delta/V_0$ 皆为显著的负值,表明可能是苯分子给电子,溶质分子(如AN)受电子,从而发生弱的电荷转移络合;或是溶质分子的负电中心使苯分子感生极化的偶极-感生偶极相互作用,两者皆导致较强的紧缩效果<sup>[8]</sup>。(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO和CHCl<sub>3</sub>、CCl<sub>4</sub>的 $\delta/V_0$ 是小的负或正值,即溶质从凝聚状态到分散于苯中的状态体积变化很小,这几种分子间的相互作用是物理型的,溶质在苯中及纯质状态的自由体积相近。甲苯的 $\delta/V_0$ 值也很小,体现了甲苯与苯的性质相近。环己烷的 $\delta/V_0$ 是较大的正值,苯与环己烷的分子结构差别显著;与甲苯、CCl<sub>4</sub>等比较它们的内聚能密度相近,当是结构差别使环己烷在苯中的有效堆积降低。

2. 溶质在苯和甲醇混合溶剂中 图1—图9分别为四氯化碳,氯仿,环己烷,甲苯,乙醇,乙腈,二甲基亚砷,二甲基甲酰胺和丙酮在苯-甲醇混合溶剂中全组成比范围内其偏摩尔体积 $\bar{V}^0$ 随溶剂组成 $x_{\text{甲醇}}$ 的变化,图中纵坐标是溶质的 $\bar{V}^0$ ,横坐标是溶剂组成,对各体系的结果,分别解释如下。

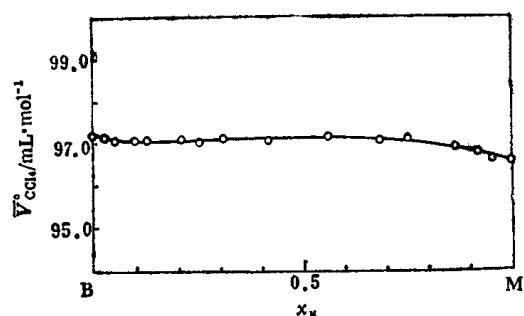


图1 四氯化碳 $\bar{V}^0$ ~苯(B)-甲醇(M)组成 $x_{\text{甲醇}}$ ( $x_M$ )图

Fig.1  $\bar{V}^0$  for CCl<sub>4</sub> vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

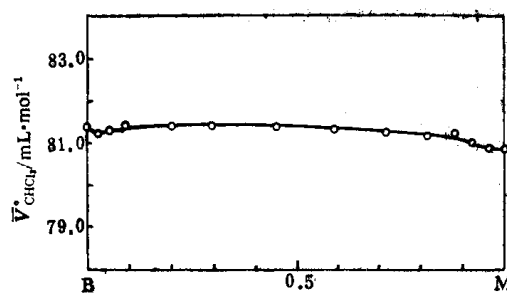


图2 氯仿 $\bar{V}^0$ ~苯-甲醇组成 $x_M$ 图

Fig.2  $\bar{V}^0$  for CHCl<sub>3</sub> vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

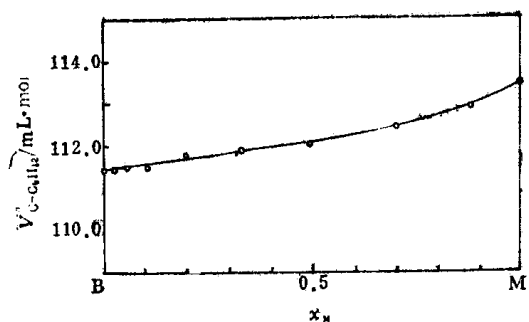


图3 环己烷 $\bar{V}^0$ ~苯-甲醇组成  $x_M$  图

Fig.3  $\bar{V}^0$  for  $C_6H_{12}$  vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

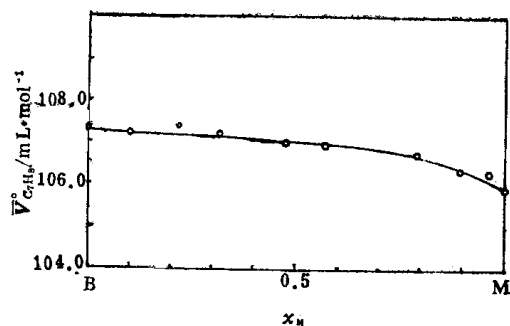


图4 甲苯 $\bar{V}^0$ ~苯-甲醇组成  $x_M$  图

Fig.4  $\bar{V}^0$  for  $C_7H_8$  vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

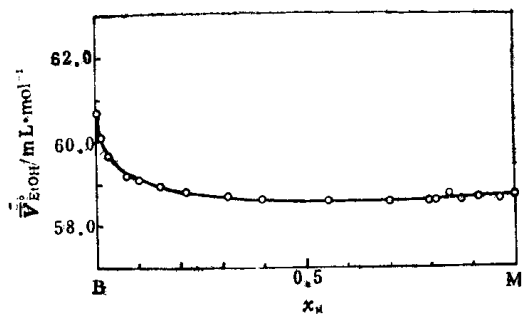


图5 乙醇 $\bar{V}^0$ ~苯-甲醇组成  $x_M$  图

Fig.5  $\bar{V}^0$  for ethanol vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

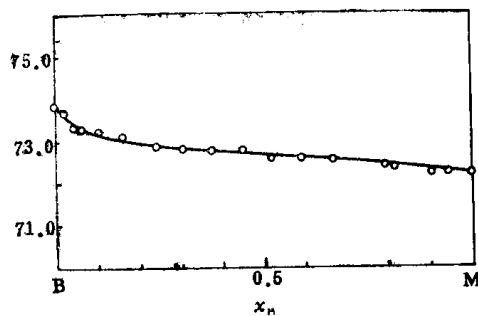


图6 丙酮 $\bar{V}^0$ ~苯-甲醇组成  $x_M$  图

Fig.6  $\bar{V}^0$  for acetone vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

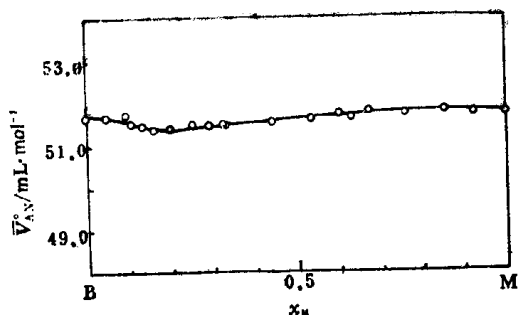


图7 乙腈 $\bar{V}^0$ ~苯-甲醇组成  $x_M$  图

Fig.7  $\bar{V}^0$  of acetonitrile vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

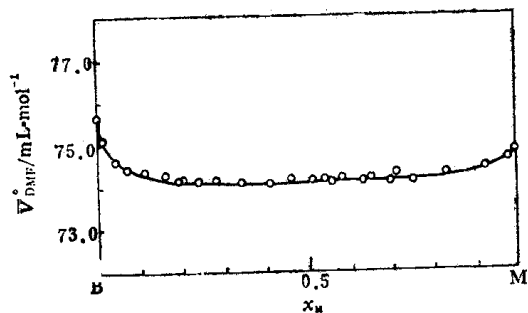


图8 二甲基甲酰胺 $\bar{V}^0$ ~苯-甲醇组成  $x_M$  图

Fig.8  $\bar{V}^0$  for DMF vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

图 1 和图 2 示出四氯化碳和氯仿的  $\bar{V}^0$  随溶剂组成的变化，它们在苯、甲醇及混合溶剂中的相对摩尔体积皆较小，不同溶剂组成下的  $\bar{V}^0$  值皆在纯苯或纯甲醇中的  $\bar{V}^0$  值之间，曲线平缓。这几种分子间的相互作用主要是物理型的，邻近分子交换导致的体积效应较小。在富醇区的一端  $\bar{V}^0 \sim x_{\text{甲醇}}$  曲线稍陡，可能表明两种溶质分子同苯分子间的  $\sigma$ - $\pi$  相互作用比同甲醇分子间的相互作用强，但对体积的影响是导致相对的松弛。

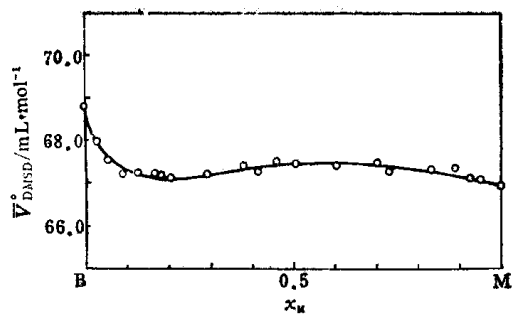


图 9 二甲基亚砷  $\bar{V}^0 \sim$  苯-甲醇组成  $x_M$  图

Fig. 9  $\bar{V}^0$  for DMSO vs. composition of benzene-methanol mixed solvent

图 3 是环己烷的  $\bar{V}^0$  随  $x_{\text{甲醇}}$  的变化，在两种纯溶剂中环己烷的相对摩尔体积皆是较大的正值，在甲醇中的  $\bar{V}^0$  较苯中高；环己烷在苯和甲醇中溶性差别较大，它与甲醇是部分混溶。溶质-溶剂分子间主要是物理的相互作用，其  $\bar{V}^0 \sim x_{\text{甲醇}}$  曲线的陡度变化很小，即环己烷在此混合溶剂的各组成范围皆为均匀溶剂化。这个现象间接反映了苯-甲醇溶液中不存在苯的更高聚集状态(如微相)。

甲苯和乙醇两个体系的情况相似；混合溶剂的一个组份各与溶质(甲苯-苯；甲醇-乙醇)具有理想混合性质。图 4 和图 5 示出甲苯和乙醇的  $\bar{V}^0$  各在富醇区和富苯区随着相似溶剂组份的增加，很快的趋于  $\bar{V}_0$ 。乙醇体系的变化最显著，它的  $\bar{V}^0$  在  $x_{\text{甲醇}} \sim 0.1$  附近已约等于  $\bar{V}_0$ 。这个现象表明了相似分子的优先溶剂化，即在混合溶剂中相似分子易于构成溶质分子的邻近区域。使得体积效应趋于不变。这个作用导致的体积效应可能是相对紧缩(如乙醇)，也可能是相对松弛(如甲苯的情况)。

图 6—9 是几个极性非质子溶质的  $\bar{V}^0$  随溶剂组成的变化，依次为丙酮，乙腈，二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。这几个体系中溶质分子同甲醇分子的氢键作用导致体积紧缩的性质相同而强弱不等；乙腈，二甲基甲酰胺和二甲基亚砷可能接受苯环电子形成电子转移络合<sup>[8]</sup>，丙酮同苯不发生此项作用。图 6 丙酮的  $\bar{V}^0 \sim x_{\text{甲醇}}$  曲线表明在富苯区  $x_{\text{甲醇}} < 0.1$  区域，甲醇优先同丙酮分子相互作用显著，过此则混合溶剂化区域随溶剂组成变化的趋势不再改变。乙腈(图 7) 在苯和甲醇中的相对摩尔体积相近，它的  $\bar{V}^0 \sim x_{\text{甲醇}}$  曲线大致平行于  $x$  轴，即  $\bar{V}^0$  变化很小，在  $x_{\text{甲醇}} = 0.2$  附近有极小，可能是乙腈与苯和甲醇分子络合和氢键作用两项效应所导致的，近似下述二甲基甲酰胺情况。图 8 所示二甲基甲酰胺的变化规律明显特殊；在主要的混合溶剂组成范围它的  $\bar{V}^0$  皆较在两个纯溶剂中的  $\bar{V}^0$  更低；即更强的体积紧缩。表明二甲基甲酰胺同苯和甲醇分子间的络合或氢键作用同时存在，导致  $\bar{V}^0 \sim x_{\text{甲醇}}$  曲线的凹形，但两项作用所造成的  $\bar{V}^0$  降低并不是简单的加合。在  $x_{\text{甲醇}} = 0.1-0.9$  范围  $\bar{V}^0$  基本恒定，这表明无限稀释下二甲基甲酰胺可能同苯和甲醇分子共同形成了组成和结构一定的缔合物，缔合物的体积效应不随溶剂本体性质而变。图 9 是二甲基亚砷的  $\bar{V}^0 \sim x_{\text{甲醇}}$  曲线，在富苯区随着甲醇的加入  $\bar{V}^0$  很快下降，至  $x_{\text{甲醇}} = 0.1$  附近已接近其在甲醇中的值，此后随着溶剂组成的改变  $\bar{V}^0$  变化平缓。表明甲醇优先同二甲基亚砷分子溶剂化，导致较强的体积紧缩，甲醇组分的进一步增加，基本上不影响缔合物的体积性质。

以上主要从分子间相互作用的角度，定性的解释了实验现象。体积效果是溶液中多种基本因素的反映，对以上现象进一步的确切分析有待更广泛有针对性的研究。这九个溶质的  $\bar{V}^0$

随苯-甲醇组成的变化, 没有共同的特征, 这说明苯-甲醇二元系在其全组成范围内没有反映特征性质的更高的分子聚集状态; 如分子簇团<sup>[9]</sup>, 微相<sup>[10]</sup>等。

本工作得到北京大学结构化学开放实验室的资助, 在此谨表谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Battino, R., *Chem. Rev.*, 1971, 71, 5.
- [2] Staveley, L.A.K. and Spice, B., *J. Chem. Soc.*, 1952, 406.
- [3] Lepori, L. and Matteoli, E., *J. Chem. Thermodynamics*, 1986, 18, 13.
- [4] Conway, B.E. and Ayranci, E., *J. Chem. Thermodynamics*, 1988, 20, 9.
- [5] Chaudhari, S.K. and Katti, S.S., *J. Chem. Thermodynamics*, 1989, 21, 667.
- [6] Riddick, J.A. and Bunger, W.B., "Organic Solvent", New York, Wiley-Interscience Pub. 1970.
- [7] Duer, W. C., Greenstein, J.R., Oglesby, G.A., Millero, F.J., *J. Chem. Educ.* 1977, 54, 139.
- [8] Dewan, R.K. and Mehta, K., *J. Chem. Thermodynamics*, 1986, 18, 1015.
- [9] Baumgartner, E.K., Atkinson, G., *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, 2336.
- [10] Roux, G., Roberts, D., Perron, G. and Desnoyers, J.E., *J. Solution Chem.*, 1980, 9, 629.

## PARTIAL MOLAL VOLUMES OF SOME NONPOLAR AND POLAR SOLUTES IN BENZENE, METHANOL AND THEIR MIXTURES

AT 298.15K

Liu Ruilin\*   Ding Huiwen   Ni Chaoshuo   Li Zhifen

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University*)

Fang Jiye   Zheng Guokang

(*Department of Chemistry, Lanzhou University*)

### ABSTRACT

Partial molal volumes of ethanol, cyclohexane, trichloromethane, toluene, acetone, carbon tetrachloride, acetonitrile, DMF, and DMSO in methanol, benzene, and their mixtures at infinite dilution at 298.15K were determined with density measurement. The concentration of solutes for density measurement is in the range from 0.2 to 1.5 mol.kg<sup>-1</sup> solvent. The compositions of methanol-benzene mixture lay between mole fraction 0 and 1. Variation of solute partial molal volumes with composition of methanol-benzene mixture was attributed to several aspects of molecular interaction, i.e. physical type interaction among three kinds of molecules; hydrogen bond association between solute and methanol molecules; and weak complex between solute and methanol or benzene.